

**CARBON ISOTOPE ANALYZER**

Patent Number: JP6018411  
Publication date: 1994-01-25  
Inventor(s): AZUMA YOJI; others: 01  
Applicant(s): JAPAN RADIO CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP6018411  
Application Number: JP19920173052 19920630  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G01N21/39; G01N21/35  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To provide a carbon isotope analyzer that is made so as to trace any variation in a carbon stable isotope in a highly accurate and sensitive manner.

**CONSTITUTION:** This carbon isotope analyzer is provided with a first semiconductor laser 10a outputting a near infrared area for  $^{12}\text{CO}_2$  detection, a second semiconductor laser 10b outputting the near infrared area for  $^{13}\text{CO}_2$  detection, two control parts 11a, 11b sweeping each oscillation waveform of both these semiconductor lasers, a generator 14 imposing frequency modulations onto these semiconductor lasers, two optical shutters 16a, 16b making each light outputted from both the semiconductor lasers alternately incident on a sample cell 2, and a lock-in amplifier 13 detecting a photoabsorbing characteristic in the sample cell. This analyzer seeks a spectrum at the time of wave number  $6514.25 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$  for the  $^{12}\text{CO}_2$  detection and another spectrum at the time of wave number  $6789.78 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$  for the  $^{13}\text{CO}_2$  detection, respectively, through which an isotopic ratio is detected from each intensity ratio of both these spectrums.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-18411

(43) 公開日 平成6年(1994)1月25日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 21/39		7370-2 J		
21/35	Z	7370-2 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全9頁)

(21) 出願番号 特願平4-173052

(22) 出願日 平成4年(1992)6月30日

(71) 出願人 000004330

日本無線株式会社

東京都三鷹市下連雀5丁目1番1号

(72) 発明者 東 陽二

東京都三鷹市下連雀5丁目1番1号 日本無線株式会社内

(72) 発明者 森 敏正

東京都三鷹市下連雀5丁目1番1号 日本無線株式会社内

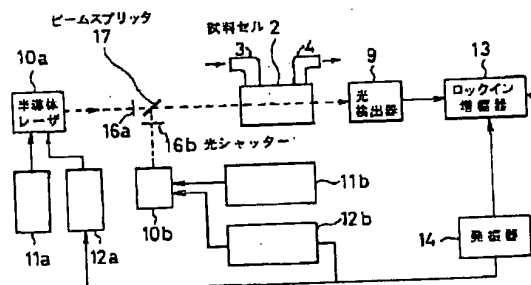
(74) 代理人 弁理士 後藤 洋介 (外2名)

(54) 【発明の名称】 炭素同位体分析装置

(57) 【要約】

【目的】 炭素安定同位体の変化を高精度・高感度にトレースするようにした炭素同位体分析装置を提供する。

【構成】  $^{12}\text{CO}_2$  検出用の近赤外域のレーザを出力する第1の半導体レーザ10aと、 $^{13}\text{CO}_2$  検出用の近赤外域のレーザを出力する第2の半導体レーザ10bと、両半導体レーザの発振波長を掃引する制御部11a、11bと、両半導体レーザに周波数変調をかける発振器14と、両半導体レーザから出力された光を交互に試料セル2に入射する光シャッター16a、16bと、試料セル内の光吸収特性を検出するロックイン増幅器13とを有し、 $^{12}\text{CO}_2$  検出に波数 $6514.25 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときのスペクトルと、 $^{13}\text{CO}_2$  の検出に波数 $6789.78 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときのスペクトルとを求め、両スペクトルの強度比より同位体比を検出する炭素同位体分析装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光吸収スペクトルより炭素同位体を分析する装置において、

$^{12}\text{CO}_2$ : 検出用の近赤外域のレーザを出力する第1の半導体レーザと、

$^{13}\text{CO}_2$ : 検出用の近赤外域のレーザを出力する第2の半導体レーザと、

前記第1および前記第2の半導体レーザの発振波長を掃引する掃引手段と、

前記第1および前記第2の半導体レーザに周波数変調をかける変調手段と、

内部に分析すべき炭素同位体が混在する試料セルと、

前記第1および前記第2の半導体レーザから出力された光を交互に前記試料セル内に入射する手段と、

前記試料セル内の光吸収特性を検出するロックイン増幅手段とを有し、

$^{12}\text{CO}_2$ : 検出に波数  $6514.25 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$  のときのスペクトルと、 $^{13}\text{CO}_2$ : 検出に波数  $6789.78 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$  のときのスペクトルとを求め、両スペクトルの強度比より同位体比を検出することを特徴とする炭素同位体分析装置。

【請求項2】 光吸収スペクトルより炭素同位体を分析する装置において、

$^{12}\text{CO}_2$ : 検出用の近赤外域のレーザを出力する第1の半導体レーザと、

$^{13}\text{CO}_2$ : 検出用の近赤外域のレーザを出力する第2の半導体レーザと、

前記第1および前記第2の半導体レーザに互に異なる周波数変調をかける変調手段と、

内部に分析すべき炭素同位体が混在する試料セルと、

内部に $^{12}\text{CO}_2$ : ガスと $^{13}\text{CO}_2$ : ガスとが混在する参照セ

ルと、

前記第1および前記第2の半導体レーザから出力された光を前記試料セル内に入射すると共に、前記参照セルにも入射する手段と、

前記試料セル内の $^{12}\text{CO}_2$ : の光吸収特性の2次微分曲線を検出する第1のロックイン増幅手段と、

前記試料セル内の $^{13}\text{CO}_2$ : の光吸収特性の2次微分曲線を検出する第2のロックイン増幅手段と、

前記参照セル内の $^{12}\text{CO}_2$ : ガスの光吸収特性の1次微分曲線を検出する第3のロックイン増幅手段と、

前記参照セル内の $^{13}\text{CO}_2$ : ガスの光吸収特性の1次微分曲線を検出する第4のロックイン増幅手段とを有し、

$^{12}\text{CO}_2$ : 検出に波数  $6514.25 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$  を用い、前記参照セル内の $^{12}\text{CO}_2$ : ガスの光吸収の1次微分曲線の変曲点に、前記 $^{12}\text{CO}_2$ : 検出用の第1の半導体レーザの発振波数を前記波数にロックし、

$^{13}\text{CO}_2$ : の検出に波数  $6789.78 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$  を用い、前記参照セル内の $^{13}\text{CO}_2$ : ガスの光吸収の1次微分曲線の変曲点に、前記 $^{13}\text{CO}_2$ : 検出用の第2の半導体レーザの発振波数を前記波数にロックし、

前記 $^{12}\text{CO}_2$ : ガスの2次微分曲線を検出する第1のロックイン増幅手段の出力と前記 $^{13}\text{CO}_2$ : ガスの2次微分曲線を検出する第2のロックイン増幅手段との出力とより、同位体比を検出することを特徴とする炭素同位体分析装置。

【請求項3】 請求項1又は2記載の炭素同位体分析装置において、

$^{12}\text{CO}_2$ : と $^{13}\text{CO}_2$ : 検出に、下記の表1のスペクトルを用いることを特徴とする炭素同位体分析装置。

【表1】

$^{12}\text{C O}_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^{13}\text{C O}_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
6514.25 $\pm$ 0.2	6789.78 $\pm$ 0.2
6512.82 $\pm$ 0.2	6788.74 $\pm$ 0.2
6511.37 $\pm$ 0.2	6787.62 $\pm$ 0.2
6509.91 $\pm$ 0.2	6786.44 $\pm$ 0.2
6518.44 $\pm$ 0.2	6792.49 $\pm$ 0.2
6519.81 $\pm$ 0.2	6793.25 $\pm$ 0.2
6521.15 $\pm$ 0.2	6793.94 $\pm$ 0.2
6522.48 $\pm$ 0.2	6794.56 $\pm$ 0.2
6523.80 $\pm$ 0.2	6795.10 $\pm$ 0.2
6498.83 $\pm$ 0.2	6785.18 $\pm$ 0.2
6496.72 $\pm$ 0.2	6773.47 $\pm$ 0.2
6495.08 $\pm$ 0.2	6771.61 $\pm$ 0.2
6493.42 $\pm$ 0.2	6769.67 $\pm$ 0.2
6491.75 $\pm$ 0.2	6767.67 $\pm$ 0.2
6490.06 $\pm$ 0.2	6765.59 $\pm$ 0.2
6488.36 $\pm$ 0.2	6763.45 $\pm$ 0.2
6486.64 $\pm$ 0.2	6761.23 $\pm$ 0.2
6484.90 $\pm$ 0.2	6758.94 $\pm$ 0.2
6483.14 $\pm$ 0.2	6756.58 $\pm$ 0.2
6481.37 $\pm$ 0.2	6754.15 $\pm$ 0.2
6479.58 $\pm$ 0.2	6751.85 $\pm$ 0.2

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、試料に光を照射し、その光吸収スペクトルより炭素同位体を分析する炭素同位体分析装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、同位体の変化をトレースすることにより、医学分野では病気の診断を行い、農業分野では光合成の研究・植物の代謝作用の研究に用い、地球科学分野では生態系のトレースに利用している。

【0003】この様な用途に使われる同位体として、窒素、炭素がある。特に炭素には、質量数が12（以下単に $^{12}\text{C}$ と略記する）と、質量数が13（以下に単に $^{13}\text{C}$ と略記する）の安定同位体とがある。この安定同位体は、放射性同位体のように放射線被爆がなく、取扱が容易であり、医療分野で利用が積極的に研究されている。

【0004】従来、このような用途の炭素同位体を分析する炭素同位体分析装置として、赤外域の光吸収スペクトルを利用したものがあつた。この従来の炭素同位体分析装置を図4に示す。図4において、1は赤外域の発光波長範囲の広いランプ、2は試料セル、3は試料ガス導入口、4は試料ガス排出口、5は分散型分光器、6はミラー、7は回析格子7、8はスリット、9は光検出器である。

【0005】次に、この従来の炭素同位体分析装置の動作を説明する。ランプ1より出力された光は、試料セル2内に導入され、試料セル2内の試料ガスと相互作用し共鳴吸収される。試料セル2内の試料ガスは、試料ガス導入口3より入力され、試料ガス排出口4より出力される。

【0006】試料セル2を出た光は、分散型分光器5に導入され、導入された光は、分散型分光器5内におい

5

て、ミラー6で光ビームの方向が変えられ、回析格子7に照射される。回析格子7では波長分散され、スリット8で波長選択される。波長選択された光の強度が光検出器9により検出される。ここで、回析格子7の角度を $\theta$ 方向に連続的に回転することで、選択波長が変えられ、試料の光吸収スペクトルが測定できる。

【0007】一般に、炭素は赤外域の光と直接共鳴吸収しないので、試料セル2に試料ガスを導入する前に二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )化され、そのスペクトルが測定される。

【0008】二酸化炭素 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ とは、質量差より、僅かに両者の光吸収周波数は異なる。従って、回析格子7の角度 $\theta$ を掃引し、 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ (炭素化合物の同位体、以下単に炭素同位体と略記する)の光吸収スペクトルをほぼ同時に測定し、両者の吸収強度の比を求めることにより、同位体比の変化がトレースできる。

【0009】炭素同位体の光吸収スペクトルの微細構造(振動・回転スペクトル)は僅かにずれている。また、この微細構造の各スペクトル幅は、試料ガス圧力760 Torrでは $0.1\text{ cm}^{-1}$ 程度、数Torrでは $0.01\text{ cm}^{-1}$ と非常に狭い。更に $^{13}\text{CO}_2 / ^{12}\text{CO}_2$ の天然存在比は、約1%であるので、天然存在比の炭素同位体の吸収強度の測定において、 $^{12}\text{CO}_2$ の光吸収強度は、

6

が強くなるので、 $\text{CO}_2$ 濃度の変化及び試料ガスの圧力変化に対して、 $^{13}\text{CO}_2$ の吸収強度は、直線的に変化する。しかし、 $^{12}\text{CO}_2$ の吸収強度は、対数的に変化するので、試料のガス圧力、濃度が変化すると測定誤差を生じる。

【0014】更に極微量の同位体の変化を検出するためには、光吸収スペクトルを高感度で検出する必要があるが、従来の分析装置では、感度を高くするためには、スリット8の幅を広くする必要がある。ところが、スリット8の幅を広くすると、スペクトル分解能が低くなるという相反する関係があり、感度を高くできない等の種々の問題がある。

【0015】そこで、本発明の技術的課題は、上記欠点に鑑み、発光スペクトル幅の非常に狭い近赤外域の半導体レーザを用い、試料に照射し、炭素同位体相互の影響を受けない、天然存在比の炭素同位体の吸収強度がほぼ同程度、且つ水分の影響を受けない光吸収スペクトルを測定し、炭素安定同位体の変化を高精度・高感度にトレースするようにした炭素同位体分析装置を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、光吸収スペクトルより炭素同位体を分析する装置において、 $^{12}\text{CO}_2$ 検出用の近赤外域のレーザを出力する第1の半導